

## Novel sequestrant builders and method of making the same

**Patent number:** NL7205873

**Publication date:** 1972-11-01

**Inventor:**

**Applicant:**

**Classification:**

**- International:** C11D3/16; C07C59/22; C07C65/02; C07C101/02;  
C07C141/00; C07C143/00

**- european:** C07C59/305; C07C59/58; C07C59/64; C07C149/20;  
C11D3/00B2; C11D3/16

**Application number:** NL19720005873 19720428

**Priority number(s):** US19710139225 19710430; US19720274954 19720725

**Also published as:**

US3954858 (A1)  
GB1389732 (A)  
FR2134688 (A1)  
DE2220295 (A1)  
CH589029 (A5)

[more >>](#)

Abstract not available for NL7205873

Abstract of corresponding document: **US3954858**

There are disclosed herein novel sequestrant builders for use in detergent compositions having the general formula:  $(R2)_n(R3)_n \parallel R1-CH-(CH2)_a-Z-(CH2)_b-C'-C''-H \parallel XCOOMCOOM$  wherein R1 is selected from the group consisting of H, an alkyl group having 1 to 12 carbon atoms, a hydroxylalkyl group having 1 to 4 carbon atoms, and a COOM group; n is zero or 1; when n is 1, R2 and R3 are selected from the group consisting of H, CH3 and CH2COOM; when n is zero a double bond is present between C' and C''; X is COOM, OSO3M or SO3M; a is zero, 1 or 2; b is zero or 1; Z is selected from the group consisting of O, S, NH, NR4 wherein R4 is an alkyl group or hydroxylalkyl group having 1 to 4 carbon atoms provided that when Z is O, a must be zero, X must be COOM and R1 cannot be H when R2 and R3 are both H and b is zero; M is selected from the group consisting of H, alkali metal, ammonium and substituted ammonium cations.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**

OCTROOIRAAD



NEDERLAND

Ter inzage gelegde

Octrooiaanvraag Nr. 7205873.

Klasse 8 i 5 ( 8 rg 2; 12 o 13; 12 o 21;  
124 bf 1; 124 bf 7 d; 124 bg 8 a; 124 bg 8 b 2; 124 bg 8 c 2).

Int. Cl. C 11 d 3/16, C 07 c 59/22,  
C 07 a 65/02; C 07 c 101/02; C 07 c 141/00; C 07 c 143/00.

Indieningsdatum: 28 april 1972, Datum van terinzagelegging: 1 november 1972.  
24 uur.

De hierna volgende tekst is een afdruk van de beschrijving met conclusie(s),, zoals deze op boven-  
genoemde datum werd ingediend.

---

Aanvrager: Unilever N.V. te Rotterdam

Gemachtigde: Dr.C. van de Westeringh, kantoorhoudende St. Jobsweg 30 te  
Rotterdam

Ingeroepen recht van voorrang: Amerikaanse octrooiaanvraag No. 139.225  
van 30 april 1971

Korte aanduiding: "Wasmiddelen"

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze ter bereiding van was-  
middelen en voor deze wasmiddelen bestemde builders.

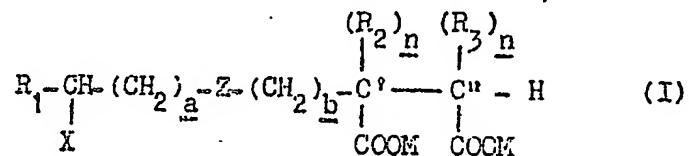
De laatste jaren houdt men zich bezig met het bestuderen van het eutro-  
ficeringsprobleem, dat men kan omschrijven als een langzaam verlopend, na-  
tuurlijk verrijkingsproces van oppervlaktewater met voedende stoffen, zoals  
fosfor- en stikstofverbindingen. Eutroficering kan schadelijk zijn, daar dit  
verschijnsel aanleiding kan geven tot een toename van de algengroei in het  
water en van deze algen afkomstige, aan de oppervlakte aanwezige verontrei-

7205873

nigingen, ~~die~~ anesthetisch, onwelrikend en onaangenaam zijn en tot verstopping van de filters van waterzuiveringinstallaties kan leiden. Men heeft de veronderstelling geuit, dat dit proces door toedoen van de mens op verschillende wijzen is verhaast. Factoren, die tot de eutroficering van meren, rivieren en riviermondingen hebben bijgedragen, zijn o.a. de natuurlijke afvloeiing van oppervlaktewater, de afwatering van landbouwgrond, grondwater, neerslag, riool- en afvalwater.

Verondersteld wordt, dat het gebruik van fosfor-bevattende builders, zoals die in vele conventionele wasmiddelen aanwezig zijn, een der factoren kan zijn die tot eutroficering bijdragen en derhalve zouden eventuele vervangingsmiddelen die geen fosfor bevatten de eutroficering enigermate kunnen tegengaan. Deskundigen op dit gebied hebben dan ook ten koste van heel wat tijd en geld pogingen gedaan om geschikte stoffen te vinden, die de bestaande fosfaathoudende builders in wasmiddelen geheel of gedeeltelijk zouden kunnen vervangen.

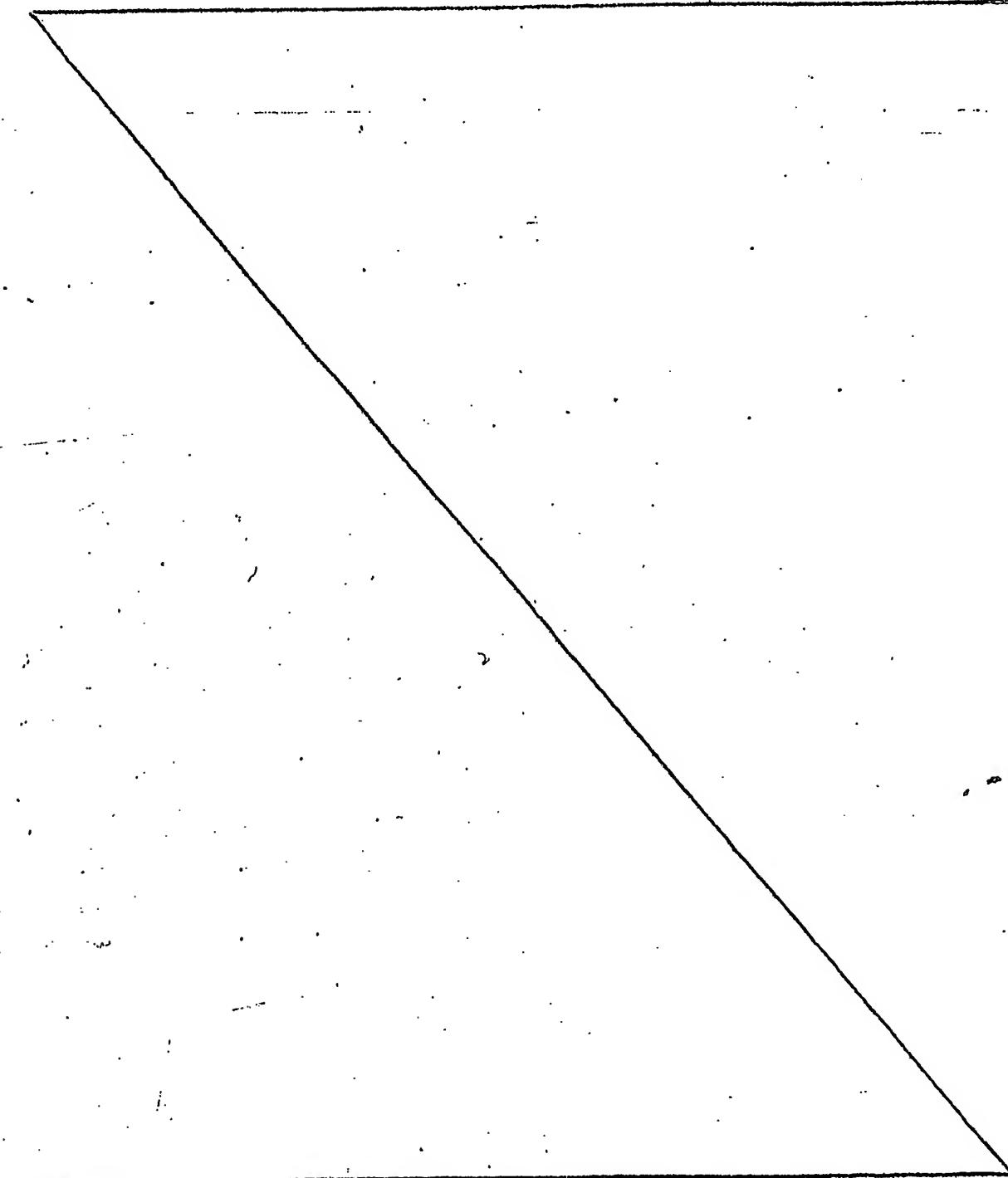
Een wasmiddel volgens de onderhavige uitvinding omvat een wasactieve verbinding en een builder van de algemene formule:



waarin  $R_1$  een waterstofatoom, een alkylgroep met 1-12 koolstofatomen, een hydroxyalkylgroep met 1 - 4 koolstofatomen, een carboxylgroep (-COOM) of een fenylgroep is;  $n$  is nul of 1; wanneer  $n$  1 is, zijn  $R_2$  en  $R_3$  hetzelfde of verschillend en zijn zij waterstofatomen, methylgroepen of carboxymethylgroepen (-CH<sub>2</sub>COOM); wanneer  $n$  nul is, is er een dubbele binding aanwezig tussen de koolstofatomen C' en C"; X is een carboxylgroep (-COOM), een sulfaatgroep (-OSO<sub>3</sub>M) of een sulfonaatgroep (-SO<sub>3</sub>M); a is nul, 1 of 2; b is nul of 1; Z is een tweewaardige koppelende groep -O-, -S-, -NH- of -NR<sub>4</sub>- waarin R<sub>4</sub> een alkylgroep of een hydroxyalkylgroep met 1 - 4 koolstofatomen of een carboxymethylgroep (-CH<sub>2</sub>COOM) is, vooropgesteld dat wanneer Z = O- is, a nul moet zijn, X een carboxylgroep (-COOM) moet zijn en R<sub>1</sub> geen waterstofatoom mag zijn wanneer R<sub>2</sub> en R<sub>3</sub> waterstofatomen zijn en b nul is; en M is een alkalimetaal-, een ammonium- of een gesubstitueerd ammoniumkation. De gesubstitueerde ammoniumkationen zijn zeer bekend en worden bijvoorbeeld vertegenwoordigd door morfolinium-, alkylammonium-, mono-, di- en trialkanolammo-

hiumkationen. Natuurlijk dienen, indien in de builders geen stikstof gewenst wordt, de alkalimetaalkationen te worden toegepast.

Specifieke voorbeelden van builders die volgens de uitvinding kunnen worden toegepast zijn vermeld in de hierna volgende Tabel A, door deze aan de hand van de substituerende groepen in Formule (I) weer te geven:



TABEL A

### Substituerende groepen in formule(I)

	$R_1$	$\Sigma$	$\Sigma$	$b$	$R_2$	$R_3$	$C^* & C''$	$R_4$
1. trinatriumlactoxysuccinaat	$CH_3$	$CH_3$	COOM	0	oxy.	0	H	enkele binding
	$COONa$	$COONa$						
2. trinatrium 2-gluconoxysuccinaat					polyhydroxy-alkyl(C <sub>4</sub> )			
	$CH(OH)CH(OH)CH(OH)CH_2OH$		COOM	0	oxy.	0	H	
	$CH$	$CH$						
	$COONa$	$COONa$						
3. trinatriumcarboxymethylthio-succinaat					H	COOM	0	H
	$CH_2 - S - CH$	$CH_2$				0	H	
	$COONa$	$COONa$						
4. trinatriumcarboxymethylamino-succinaat					H	COOM	0	NH
	$CH_2 - NH - CH$	$CH_2$				0	H	
	$COONa$	$COONa$						

TABEL A (vervolg)

Builder	Substituerende groepen in formule (I)						
	<u>R<sub>1</sub></u>	<u>X</u>	<u>z</u>	<u>b</u>	<u>R<sub>3</sub></u>	<u>C' &amp; C"</u>	<u>R<sub>4</sub></u>
5. trinatriumsarcosinylsuccinaat	H	COOM	0	NR <sub>4</sub>	O	H	enkele binding
	<chem>CC(=O)N(C)C(=O)C</chem>						
6. trinatrium N-(2-carboxyethyl) aspartaat	H	COOM	1	NH	O	H	"
	<chem>CC(=O)N(CC(=O)O)C(=O)C</chem>						
7. trinatrium N-(2-sulfoethyl) aspartaat	H	SO <sub>3</sub> <sup>M</sup>	1	NH	O	H	"
	<chem>CC(=O)N(CC(=O)[O-]S[O-]O)C(=O)C</chem>						
8. trinatriumcarboxymethyloxymaleaat	H	COOM	0	oxy.	O	-	dubbele binding
	<chem>CC(=O)C=C(C(=O)O)C(=O)C</chem>						
9. tetranatrium -carboxymethylsuccinaat carboxymethylsuccinaat	H	COOM	0	oxy.	O	H, CH <sub>2</sub> COOM	enkele binding
	<chem>CC(=O)OCC(=O)C(=O)C(=O)OCC(=O)O</chem>						

TABEL A (vervolg)

Builder	Substituerende groepen in formule(I)						
	<u>R<sub>1</sub></u>	<u>X</u>	<u>a</u>	<u>z</u>	<u>b</u>	<u>R<sub>2</sub></u>	<u>R<sub>3</sub></u>
10. tetranatriumN-bis(carboxymethyl) aspartaat	H	COOM	0	NR <sub>4</sub>	0	H	H
(NaOOCCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N—CH—CH <sub>2</sub> COONa COONa							
11. tetranatriumtartronoxysuccinaat	COOM	COOM	0	oxy.	0	H	H
(NaOOC) <sub>2</sub> CHOCH—CH <sub>2</sub> COONa COONa							
12. trinatriumcarboxymethyloxymethyl-	H	COOM	0	oxy.	1	H	H
cussinaat							
CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH—CH <sub>2</sub> COONa COONa COONa							
13. trinatrium $\alpha$ -carboxymethyloxy- $\beta$ -methylsuccinaat	H	COOM	0	oxy.	0	H	CH <sub>3</sub>
CH <sub>2</sub> —O—CH—CH <sub>3</sub> COONa COONa COONa							

### TABEL A (vervolg)

Builder	<u>R<sub>1</sub></u>	<u>R<sub>2</sub></u>	<u>R<sub>3</sub></u>	<u>R<sub>4</sub></u>	<u>C' &amp; C"</u>
14. trinatrium[1-carboxy]undecyl-oxysuccinaat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2$ COONA	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$ COOM	0 oxy.	0	H H enkele binding
15. trinatrium(3-carboxypropyl)aspartaat	$\text{CH}_2-\text{(CH}_2)_2-\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2$ COONA COONA	H	COOM	2 NH	0 H H "
16. trinatrium N(2-hydroxyethyl)-N-carboxymethylaspartaat	$\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}-\text{CH}_2$ COONA COONA	H	COOM	0 NR <sub>4</sub>	0 H H "
17. trinatriummandeloxysuccinaat	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2$ COONA COONA	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	COOM	0 oxy.	0 H H "
18. trinatrium N(2-sulfatoethyl)aspartaat	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2$ OSO <sub>3</sub> Na	H	$\text{C}_6\text{H}_5$	1 NE	0 H H "

De builders volgens de onderhavige uitvinding zijn voor het merendeel nieuwe verbindingen, doch sommige van de verbindingen in kwestie zijn voor zover bekend reeds in de literatuur voorgesteld, n.l. carboxymethylthioc-  
5 barnsteenzuur, beschreven in "The Journal of Organic Chemistry", Vol. 27, blz. 3140-6 (1962), Auteurs Zienty c.s.; carboxymethyloxymethyl-barnsteenzuur, beschreven in "The Chemical Abstracts", Vol. 49, blz. 4638 (f) (1955) N-carboxymethyl- en N,N-bis (carboxymethyl)-aspartinezuur, beschreven in Chemical Abstracts, Vol. 50, blz. 14540e, N-β-carboxyethylaspartinezuur, beschreven in Chemical Abstracts, Vol. 50, blz. 11356f, en β-carboxymethylthio-tricarballyzuur, zoals beschreven in het Amerikaanse octrooischrift No. 2.797.231. Geen van deze verbindingen is echter voorgesteld als builder voor toepassing in een wasmiddel.

Naast de builders omvatten de wasmiddelen in hoofdzaak een of meer anionogene, niet-ionogene, amfotere of zwitterionogene wasactieve verbindingen, 15 of mengsels daarvan.

De synthetische wasactieve verbindingen, die in de wasmiddelen volgens de uitvinding kunnen worden gebruikt, zijn bij voorkeur anionogene wasactieve verbindingen, die gemakkelijk verkrijgbaar en betrekkelijk goedkoop zijn en mengsels daarvan. Deze verbindingen zijn gewoonlijk in water oplosbare alkaliimetaalzouten van organische sulfaten en sulfonaten, die alkylradicale bezitten met circa 8 tot circa 22 koolstofatomen, waarbij onder de term alkyl tevens is begrepen het alkylgedeelte van hogere acylradicalen. Voorbeelden van dergelijke synthetische wasactieve verbindingen zijn natrium- en kalium alkylsulfaten, in het bijzonder die welke zijn verkregen door sulfatering van de hogere C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub>-alcoholen bereid door reductie van de talg- of kokosolieglyceriden; natrium- en kaliumalkyl-C<sub>9-20</sub>-benzeensulfonaten, in het bijzonder natrium lineair secundair-C<sub>10-15</sub>-alkylbenzeensulfonaten; natriumalkylglycerylethersulfaten, in het bijzonder die ethers van de hogere alcoholen welke van talg of kokosolie zijn afgeleid en synthetische alcoholen afgeleid van petroleum; natriumkokosolievetzuur-monoglyceridesulfaten en -sulfonaten; natrium- en kaliumzouten van zwavelzure esters van reactieprodukten van hogere C<sub>9-18</sub>-vetalcohol-alkyleenoxide, in het bijzonder ethyleenoxide; de reactieprodukten van vetzuren zoals kokosolievetzuren, veresterd met isethioniczuur en geneutraliseerd met natriumhydroxide; natrium- en kaliumzouten van vetzuuramiden van methyltaurine; alkaanmonosulfonaten, bijvoorbeeld die welke zijn verkregen uit reactie van C<sub>8-20</sub>-alpha-olefinen met natriumbisulfiet en

5 die welke zijn verkregen uit reactie van paraffinen met  $\text{SO}_2$  en  $\text{Cl}_2$ , gevolgd door hydrolyse met een base, waarbij een willekeurig sulfonaat wordt verkregen; en olefinesulfonaten, waarmee wordt aangeduid het materiaal verkregen uit reactie van olefinen, met name alpha-olefinen, met  $\text{SO}_3$ , gevolgd door neutralisering en hydrolyse van het reactieprodukt.

10 Desgewenst kunnen ook niet-ionogene wasactieve verbindingen worden toegepast. Voorbeelden daarvan zijn de reactieprodukten van alkyleenoxide, gewoonlijk ethyleenoxide, met alkyl- $\text{C}_{8-12}$ -fenolen, in het algemeen 5 tot 25 EO, d.w.z. 5 tot 25 eenheden ethyleenoxide per molecuul; de condensatieprodukten van alifatische  $\text{C}_{8-18}$ -alcoholen met ethyleenoxide, in het algemeen 6 tot 30 EO, en produkten verkregen door condensatie van ethyleenoxide met de reactieprodukten van propyleenoxide en ethyleendiamine. Andere zogenaarde niet-ionogene wasactieve verbindingen zijn o.a. tertiaire amineoxiden met lange keten, tertiaire fosfine-oxiden en dialkylsulfoxiden.

15 Mengsels van wasactieve verbindingen, bijvoorbeeld mengsels van anionogene of mengsels van anionogene en niet-ionogene verbindingen, kunnen in de wasmiddelen worden toegepast, in het bijzonder om wasmiddelen te verkrijgen met een gereguleerd schuimgedrag. Dit is in het bijzonder gunstig voor wasmiddelen welke bestemd zijn voor wasautomaten, die geen sterk-schuimende wasmiddelen verdragen. Het kan eveneens voordelig zijn om mengsels van amineoxide en geëthoxyleerde niet-ionogene verbindingen te gebruiken.

20 Vele geschikte wasactieve verbindingen zijn in de handel verkrijgbaar en in de literatuur beschreven, bijvoorbeeld in "Surface Active Agents and Detergents" door Schwartz, Perry en Berch.

25 In de wasmiddelen volgens de uitvinding kunnen ook hoeveelheden amfotere of zwitterionogene wasactieve verbindingen worden gebruikt, doch dit is gewoonlijk niet gewenst, als gevolg van de betrekkelijk hoge kosten daarvan. Indien eventueel amfotere of zwitterionogene wasactieve verbindingen worden toegepast, geschieft dit in het algemeen in kleine hoeveelheden in wasmiddelen die gebaseerd zijn op de veel meer gebruikte anionogene of niet-ionogene wasactieve verbindingen.

30 De gebruikte hoeveelheid aan synthetische wasactieve verbinding of verbindingen varieert in het algemeen van circa 10 - 50, bij voorkeur circa 15 - 30 gew.% van de wasmiddelen, afhankelijk van de gewenste eigenschappen.

35 De gewichtsverhouding van de builders volgens de onderhavige uitvinding tot de wasactieve verbindingen, bij toepassing in wasmiddelen voor de gezins-

5 was en voor de met de hand verrichte vaatwas, varieert gewoonlijk tussen circa 1:20 en circa 20:1, bij voorkeur circa 1:3 en 10:1, en in het bijzonder tusser circa 1:1 en circa 5:1. Worden de builders echter in wasmiddelen voor vaatwasmachines gebruikt, dan bedraagt de verhouding van de builder tot de wasactieve verbinding in het algemeen circa 10:1 tot circa 50:1, daar dan gewoonlijk veel kleinere hoeveelheden van de wasactieve verbinding worden toegepast.

10 De builders volgens de onderhavige uitvinding kunnen óf als de enige builders worden gebruikt, óf zij kunnen desgewenst samen met andere builders worden toegepast, zoals b.v. tetranatrium- en tetrakaliumpyrofosfaat, pentanatrium- en pentaaliumtripolyfosfaat, trinatrium- en trikaliumnitrolotriacetaat, ethylpolycarboxylaten, citraten, geoxydeerde zetmeel- en cellulosederivaten, vooral die welke dicarboxyleenheden bevatten,  $C_{10-20}$ -natriumalkenylsuccinaten, natriumsulfonzeturen, alkalimetaalcarbonaten en orthofosfaten en polyelectrolytbuilders zoals natriumpolyacrylaat en natriumcopolyethyleenmaleaat.

15 In de wasmiddelen volgens de uitvinding kunnen nog andere gebruikelijke stoffen worden opgenomen, zoals bijvoorbeeld vuil-suspenderende middelen, hydrotropen, corrosie-remmende stoffen, kleurstoffen, parfums, vulmiddelen, schuurmiddelen, optische bleekmiddelen, enzymen, schuimverbeteraars; schuindrukkende middelen, kiem dodende middelen, middelen ter voorkoming van aanslag, 20 kationogene wasactieve verbindingen, wasverzachters, chloor-vrijmakende middelen, zuurstof-vrijmakende bleekmiddelen, zoals natriumperboraat met of zonder perzuur-precursors, buffers, en dergelijke. De rest van de wasmiddelsamenstellingen is water, bijvoorbeeld variërende van circa 5 tot 15% in de poedervormige wasmiddelsamenstellingen.

25 De wasmiddelen volgens de onderhavige uitvinding kunnen elke voor dergelijke middelen gebruikelijke fysische vorm hebben, zoals poeders, korrels, vlokken, staven, tabletten, strengen ("noodles"), vloeistoffen, pasta's, en dergelijke. De wasmiddelen kunnen op de gebruikelijke wijze worden bereid en gebruikt; bijvoorbeeld, wanneer het poedervormige wasmiddelen betreft, kunnen deze worden bereid door het sproeidrogen van waterige brijen van de wasmiddelingrediënten of door middel van droog-mengmethoden.

30 Bij gebruik van de wasmiddelen volgens de uitvinding voor het wassen van textiel dienen de wasoplossingen een pH te hebben van circa 7 tot circa 12, bij voorkeur van circa 9 tot circa 11. Gewoonlijk is derhalve de aanwezigheid van een pH-buffer in de wasmiddelsamenstelling gewenst. Voorbeelden van dergelijke buffers zijn natriumsilicaat, -carbonaat en -bicarbonaat.

Wanneer de pH-waarde van de wasoplossing beneden 8,6 ligt, zullen sommige zouten van de builders aanwezig zijn in de vorm van het zure zout en sommige in de vorm van het normale zout. In dit verband kan ook worden vermeld, dat wanneer de builders volgens de onderhavige uitvinding worden toegepast als de vrije zuren of als gedeeltelijk geneutraliseerde zouten, de builders in kwestie bruikbaar zijn in reinigingsmiddelen voor metalen bij een pH van circa 2 tot circa 5.

De uitvinding heeft tevens betrekking op een werkwijze ter bereiding van de builders volgens de onderhavige uitvinding. Bij deze methode laat men een verbinding die zowel een groep met een actief waterstofatoom, bijvoorbeeld een -OH-, -SH- of -NH<sub>2</sub>-groep, als een zout-vormend radicaal, bijvoorbeeld een -COOH-, OSO<sub>3</sub>H- of -SO<sub>3</sub>H-groep, bevat, reageren met een  $\alpha, \beta$ -onverzadigd polycarbonzuur. De beide reactiecomponenten bevinden zich in de vorm van een gemengd aardalkalimetaalzout, bij voorkeur het calciumzout, hoewel ook andere meerwaardige zouten kunnen worden gebruikt, zoals de magnesium-, strontium-, barium-, zink-, ijzer-, mangaan- en kobaltzouten. De reactie wordt uitgevoerd in een waterig milieu met een pH van circa 8 tot circa 12,5 en bij voorkeur met een pH van 11 - 12. De pH van het waterige milieu dient te worden ingesteld met een aardalkalimetaal-reactiecomponent, zoals calciumhydroxide, strontiumhydroxide, bariumhydroxide, en dergelijke, of de overeenkomstige oxiden. Desgewenst kan men een alkalimetaalhydroxide gebruiken om de pH van het medium in te stellen, mits ook de aardalkalimetaal-reactiecomponent aanwezig is.

Gevonden werd, dat in dit reactieproces, bij gebruik van betrekkelijk onoplosbare aardalkalimetaalhydroxiden, zoals magnesiumhydroxide, de begin-pH bij kamertemperatuur van het reactiemengsel, zelfs met een overmaat aan het hydroxide, slechts circa 8 - 9 bedraagt. Door verhitting van het reactiemengsel op terugvloeitemperaturen of door verhitting onder superatmosferische druk kunnen echter bevredigende opbrengsten van het gewenste produkt worden verkregen.

De mol-verhouding van de reactiecomponenten in deze werkwijze, in het bijzonder de verbinding welke de actief-waterstof- en zout-vormende radicalen bevat, hierna aan te duiden als de actieve waterstofverbinding, en het  $\alpha, \beta$ -onverzadigde polycarbonzuur, hierna aan te duiden als het onverzadigde zuur, bedraagt bij voorkeur circa 1:1 tot circa 2:1. De concentraties van de actieve waterstofverbinding en het onverzadigde zuur zijn voor de uitvinding geen kritische factoren, ofschoon het de voorkeur verdient concentraties toe te

passen van circa 0,5 molair tot circa 5 molair wanneer het de gemengde zoutsoorten betreft. Er werd gevonden, dat het gebruik van hogere concentraties leidt tot een verhoging van de reactiesnelheid.

De temperatuur waarbij de reacties voor het vormen van de builders kunnen worden uitgevoerd is de normale terugvloeitemperatuur (100-102°C) of beneden de terugvloeitemperatuur vanaf, b.v., 60°C. Indien de reactie echter wordt uitgevoerd bij temperaturen boven de terugvloeitemperatuur, d.w.z. van 102 - 200°C, wordt de reactiesnelheid verhoogd, zodat bij bepaalde hoge temperaturen de reactie binnen zeer korte tijd kan worden voltooid.

Hoewel het gehele mechanisme van de reactie niet volkomen duidelijk is, wordt aangenomen dat de reactie verloopt volgens een intermoleculaire Michaelreactie, welke door een base gekatalyseerd wordt. De onderhavige reactie verschilt echter van de Michaelreactie, doordat zij verloopt via een intermoleculaire additie van een nucleofiele specifieke groep over een  $\alpha,\beta$ -onverzadigd systeem. De Michaelreactie is in het algemeen een intermoleculaire reactie waarbij een carbaanion betrokken is en wordt gewoonlijk uitgevoerd in aardische organische oplosmiddelen. Ook van de onderhavige reactie wordt aangenomen, dat er alkoxide- ionen, mercaptide- ionen of aminogroepen bij betrokken zijn, en zij wordt uitgevoerd in een waterig milieu.

Gemeend wordt, dat het gemengde meerwaardige zout kritisch is voor de reactie doordat het de reactieve centra van de verbindingen dichtbij elkaar brengt voor het bereiken van een intermoleculaire additie. Zo zal, wanneer de groep met het actieve waterstofatoom een hydroxylgroep is, er überhaupt geen reactie plaats vinden in waterige oplossingen, wanneer er geen meerwaardig metaalion aanwezig is, zelfs bij een hoge pH.

Een interessant tussenprodukt, dat tijdens het proces gevormd wordt, is het meerwaardige chelaatzout van het reactieprodukt. Dit zout kan hetzij twee of meer moleculen van het reactieprodukt bevatten en kan in het algemeen gemakkelijk uit het reactiemengsel worden geïsoleerd, op grond van zijn lage oplosbaarheid. In sommige gevallen is het meerwaardige chelaatzout van het reactieprodukt zeer oplosbaar, zoals in het geval van lactoxysuccinaat. In dit geval, als het gewenst is het meervoudige zout te isoleren, worden standaardmethoden toegepast, zoals precipitatie met een organisch oplosmiddel zoals ethanol, methanol of aceton. Het conventionele monochelaatzout, dat slechts één molecuul van het reactieprodukt bevat dat oplosbaar is, kan worden verkregen door het kation van het chelaatzout geheel of gedeeltelijk uit

te wisselen met protonen, gevolgd door neutralisatie met het juiste meer-  
voudige metaalhydroxide of meerwaardige metaalhydroxide en alkalinmetaal-  
hydroxide. Voorbeelden van de meerwaardige zouten zijn mononatriumcalcium-  
lactoxysuccinaat, calciumwaterstoflactoxysuccinaat en tricalcium bis(lacto-  
xysuccinaat).

5 Men moet begrijpen, dat het specifieke kation dat bij de reactie wordt  
gebruikt bepalend is voor het specifieke meerwaardige metaalchelaatzout. Het  
zal ook duidelijk zijn, dat de calciumchelaatzouten bruikbaar zijn als vee-  
voeder, plantenvoedingsmiddel of op elk ander gebied waar calcium vereist  
10 is. Natuurlijk zouden ook andere aardalkalinmetaalzouten en andere meerwaar-  
dige zouten zoals zink, ijzer, mangaan, kobalt en dergelijke kunnen worden  
gevormd en gebruikt voor dezelfde of soortgelijke doeleinden.

15 Terwijl de alkalinmetaal-, ammonium- en gesubstitueerde ammoniumzouten  
van de builders volgens de uitvinding nuttig zijn als builders, zijn zij  
ook doeltreffend als middelen voor het verwijderen van ketelsteen, ont-  
vettingsmiddelen en middelen voor het verwijderen van vlekken en roest.

20 De uitvinding zal nu nader worden toegelicht aan de hand van de vol-  
gende Voorbeelden, waarin alle delen en percentages gewichtsdelen en ge-  
wichtspercentages zijn, tenzij anders aangegeven.

25 Voorbeelden 1 - 17

Algemene reactieprocedure

30 Een  $\alpha, \beta$  -onverzadigd carbonzuur (0,20 mol) wordt opgelost in water  
(200 ml). Als het  $\alpha, \beta$  -onverzadigde carbonzuur zich in de vorm van het  
anhydride bevindt, wordt het mengsel 10-15 minuten geroerd om het anhydride  
in het zuur om te zetten. Dan wordt 0,20 - 0,24 mol van de actieve water-  
stofverbinding, welke een zout-vormend radicaal bevat, bij voorkeur in  
zijn zuur-vorm, toegevoegd. Vervolgens wordt voldoende calciumhydroxide  
toegevoegd om alle zuurgroepen te neutraliseren en de pH op 8 - 12,5 te  
brengen, zoals aan het begin bij kamertemperatuur gemeten. Het reactie-  
35 mengsel wordt vervolgens circa één tot acht uur onder terugvloeiing gekookt  
(omzetting in het produkt wordt gevolgd door NMR-analyse van een ontkalkt  
monster van het reactiemengsel). Na koelen van het reactiemengsel tot 60°C,  
wordt een 10% overmaat aan natriumcarbonaat (gebaseerd op het  $\text{Ca(OH)}_2$ , dat  
gebruikt wordt) toegevoegd en het mengsel 10-15 minuten geroerd. Het neer-  
geslagen calciumcarbonaat wordt gefiltreerd en het filtraat, na instellen  
van de pH op 8,6 met verdund zwavelzuur of door het gebruik van een kationen-

uitwisselingshars, drooggedamt ter verkrijging van het produkt. Analyse van het produkt, waar mogelijk, wordt uitgevoerd door NMR, onder gebruikmaking van een interne standaard van kaliumbiftalaat en een externe standaard van tetramethylsilaan. De produkten kunnen eventueel nog verder worden gezuiverd door herkristallisatie uit waterige ethanol of door precipitatie uit water met ethanol. Overmaat aan carbonaat kan worden verwijderd door eerst aan te zuren, bij voorkeur met een kationenuitwisselingshars, voor het vrijmaken van  $\text{CO}_2$ , gevolgd door neutralisatie tot de vereiste pH met de gewenste base om opnieuw het zout te vormen, dat gemakkelijk wordt gefsoleerd door filtrering van de kunsthars en verdampen van het filtraat.

Wanneer de kalium- of lithiumzouten worden gewenst, worden de overeenkomstige carbonaten gebruikt in plaats van natriumcarbonaat. Wanneer ammonium- of gesubstitueerde ammoniumzouten worden gewenst, wordt het produkt dat bij de bereiding onder gebruikmaking van een alkalimetsalcarbonaat verkregen is, vervolgens onderworpen aan kationenuitwisseling met protonen, gevolgd door neutralisatie met het juiste alkalische reagens, bijvoorbeeld ammoniumhydroxide.

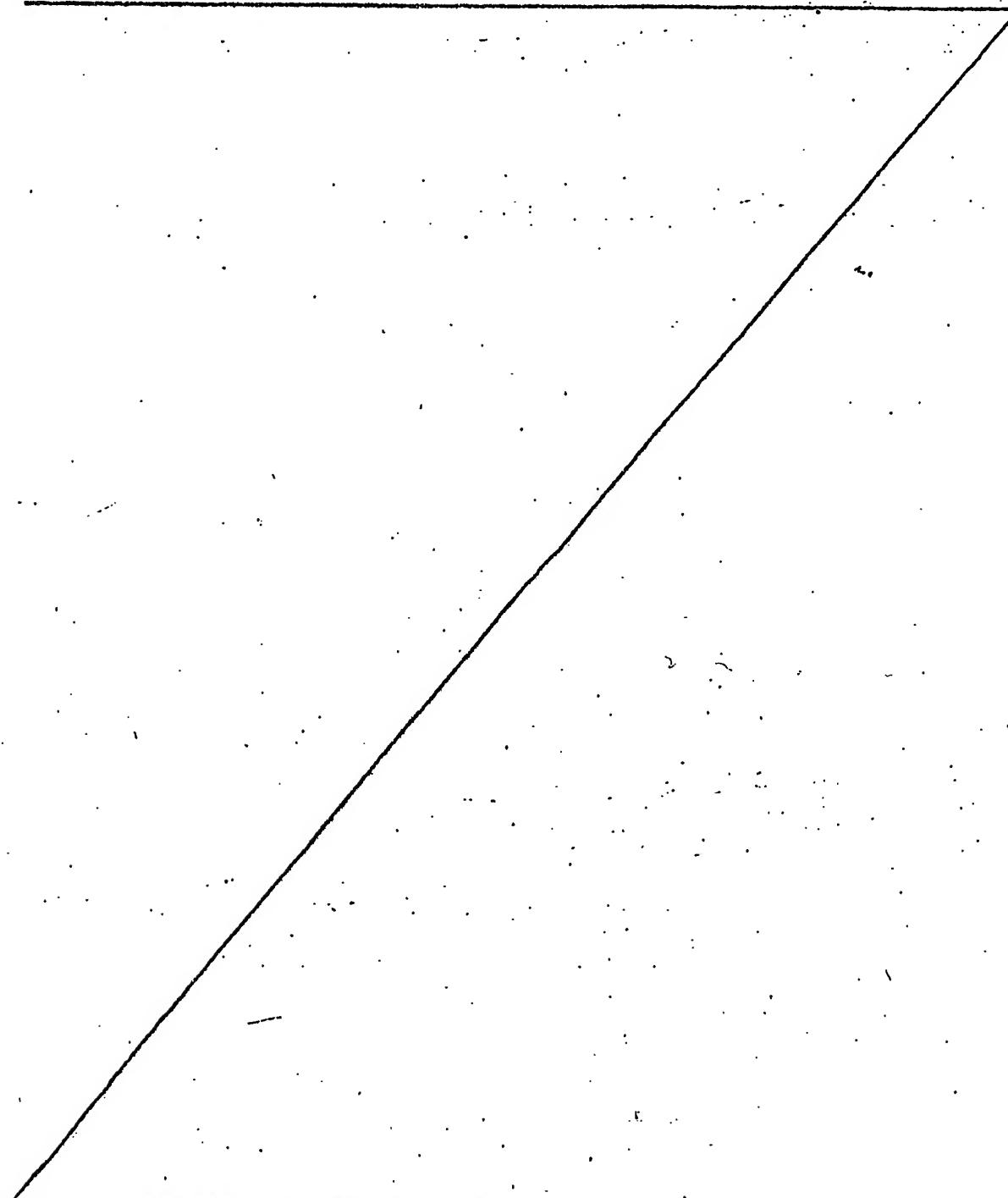
De verbindingen van de Voorbeelden 1 - 17 werden bereid door toepassing van de hierboven algemene procedure, en de reactiecomponenten, de refluxtijd, zowel als eventuele speciale reactieomstandigheden daarvan zijn vermeld in de hierna volgende Tabel B.

In het geval van de verbinding van Voorbeeld 7 werd de algemene procedure als volgt gewijzigd: Na het refluxen werd het reactiemengsel heet gefiltreerd om onoplosbaar calciumtauraat te verwijderen. Men liet het filtraat afkoelen, waarna het zuivere calciumzout van het gewenste produkt precipiteerde. Dit calciumzout werd vervolgens tot ontleding gebracht door een brij te vormen in water en een 10% overmaat aan natriumcarbonaat (gebaseerd op het aanwezige calcium) toe te voegen. Het  $\text{CaCO}_3$  werd afgefilterd en de oplossing aangezuurd door brij-vorming met een kationenuitwisselingshars om overmaat aan carbonaat te ontleden. Terwijl de ionenuitwisselingshars nog steeds aanwezig was, werd verduld natriumhydroxide toegevoegd tot de pH van de bovenlijvende oplossing 10,5 bedroeg. Het residu werd vervolgens afgefilterd en het filtraat ingedamt om een residu te verkrijgen dat 88% trinatrium-(2-sulfoethyl)aspartaat (NMR-analyse) bevatte.

Voor de verbindingen waarbij, in de formule (I),  $\text{R}_1$  een andere substituutie groep is dan H, en  $\text{Z} = -\text{O}-$ , zoals lactoxysuccinaat, kan de reactietijd sterke

worden bekort door de werkwijze uit te voeren bij een pH, welke in het hoogste gedeelte van het voorkeursgebied ligt, bijvoorbeeld bij een pH van 12. In het geval van lactoxysuccinaat, bijvoorbeeld, toen de reactie werd uitgevoerd bij een pH van 12 en koken onder terugvloeiing ("reflux") plaats vond bij  $100^{\circ}\text{C}$ , was een reactietijd van één uur voldoende.

---



TABEL B  
Verbinding, bevatend  
actief waterstof/ zout-  
vormend radicaal

<u>Voor-</u> <u>beeld</u>	<u>Builder</u>	<u>ex,β Onverzadigd carbon-</u> <u>zuur of anhydride</u>	<u>Bestuurlij-</u> <u>(uren)</u>
1	trinatriumlactoxysuccinaat	Melkzuur	7
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH} \\   \\ \text{CH}_3\text{CH} - \text{O} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$		
2	trinatrium 2-Gluconoxy-	Gluconzuur	5
	succinaat		
	$\begin{array}{c} \text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{CH} - \text{O} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$		
3	trinatriumcarboxymethylthio-	Mercapto-azi-jnzuur	6
	succinaat		
	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH} \\   \quad   \\ \text{CH}_2 \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$		
4	trinatriumcarboxymethylamino-	Glycine	4
	succinaat		
	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH} \\   \quad   \\ \text{CH}_2 \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$		

TABEL B (vervolg)

<u>Voor- beeld</u>	<u>Builder</u>	<u>Verbinding, bevatend actief waterstof/zout- vormend radicaal</u>	<u><math>\alpha, \beta</math> Onverzadigd carbon- zuur of anhydride</u>	<u>Reactietaid (uren)</u>
5	trinatriumsarcosinyl- succinaat	Sarcosine	Maleinezuuranhydride	4 (130°C; druk- reactie)
		$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{COONa} \quad \text{CH}_3 \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$		
6	trinatrium N-(2-carboxyethyl)- aspartaat	$\beta$ -alinine	Maleinezuuranhydride	7
		$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$		
7	trinatrium N-(2-sulfoethyl)- aspartaat	Taurine	Maleinezuuranhydride	8
		$\text{NaO}_3\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}-\text{CH}_2$		
		$\quad \quad \quad   \quad  $		
		$\quad \quad \quad \text{COONa} \quad \text{COONa}$		
8	trinatriumcarboxymethoxy- maleaat	Glycolzuur	Acetyleendicarbozuur	1,5
		$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{C}=\text{CH} \\   \quad   \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$		

TABEL B (vervolg)

Voor- beeld	Builder	Verbinding, bevatend actief waterstof/zout- vormend radicaal	$\alpha, \beta$ Onverzadigd carbon- zuur of anhydride	Reactie (uren)
9	Tetranatrium $\alpha$ -carboxymethyl- oxy- $\beta$ -carboxymethylsuccinaat	Glycolzuur	Aconietzuur	5
	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{COONa} \quad \text{COONa} \end{array}$			
10	Tetranatrium N-bis(carboxy- methyl)aspartaat	Iminodiacizijnzuur	Maleïnezuuranhidride	4
	$\text{(NaOOCCH}_2)_2\text{N}-\text{CH}-\text{CH}_2$ COONA COONA		$\text{(150}^{\circ}\text{C; druk-}$ reactie)	
11	Tetranatriumtartronoxysuccinaat	Tartronzuur	Maleïnezuuranhidride	11
	$\text{(NaOOC)}_2\text{CHOCH}-\text{CH}_2$ COONA COONA			
12	Trinatriumcarboxymethoxy- methylsuccinaat	Glycolzuur	Itaconzuuranhidride	8
	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{COONA} \quad \text{COONA} \end{array}$			
13	Trinatrium $\alpha$ -carboxymethoxy- $\beta$ -methylsuccinaat	Glycolzuur	Citraconzuuranhidride	4
	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}-\text{CHCH}_3 \\   \quad   \\ \text{COONA} \quad \text{COONA} \end{array}$		$\text{(140}^{\circ}\text{C; druk-}$ reactie)	

TABEL B (vervolg)

<u>Voor-</u> <u>beeld</u>	<u>Builder</u>	<u>Verbinding, bevatend</u> <u>actief waterstof/zout-</u> <u>vormend radicaal</u>	<u><math>\alpha, \beta</math> Onverzadigd carbon-</u> <u>zuur of anhydride</u>	<u>Reftijdt</u> <u>(uren)</u>
14	Trinatrium [1-carboxy undecyl] oxysuccinaat	2-hydroxydodecazuur	maleïnezuur anhydride	4
		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2$ COONA COONA COONA		
15	Trinatrium N(3-carboxypropyl) aspartaat	$\gamma$ -aminopropionzuur	maleïnezuur anhydride	4
		$\text{CH}_2-\text{(CH}_2)_2-\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2$ COONA COONA COONA		
16	Trinatrium N(2-hydroxyethyl)- N-carboxymethyl aspartaat	N(hydroxyethyl) glycine	Maleïnezuur anhydride	4
		$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ COONA COONA COONA		
17	Trinatrium N(2-sulfatoethyl) aspartaat	2-aminoethylzwavelzuur	Maleïnezuur anhydride	4
		$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2$ OSO <sub>3</sub> Na COONA COONA		

Voorbeelden 18 - 33

Een serie wasmiddelen werd bereid door mengen van de vermelde componenten, onder gebruikmaking van verschillende builders van de Voorbeelden 1 - 8, waarna de aldus verkregen samenstellingen op waskracht of reinigend vermogen werden beproefd door middel van de Terg-O-Tometerproef. Bijzonderheden over de samenstellingen en de proefresultaten zijn vermeld in Tabel C.

In de waskrachtproeven werd een met stofzuigerstof bevuild proefdoekje van 65% "Dacron"-polyester en 35% katoen gebruikt met water van 180 dln.p. milj. hardheidsonen (2/1  $\text{Ca}^{++}/\text{Mg}^{++}$ ) bij een pH van 10 en een temperatuur van ca. 49°C, onder gebruikmaking van een produktconcentratie van 0,2% van de totale samenstelling van de wasoplossing. De pH van elke wasoplossing werd, waar nodig, aangepast door daaraan natriumhydroxide (NaOH) of zwavelzuur toe te voegen. Het gemiddelde aantal waskrachteenheden (DU) van de wasmiddelen is de eindreflectie van het gewassen doekje minus de beginreflectie van het bevuilde doekje (het gemiddelde van twee proeven), waarbij de reflectie werd gemeten met een "Gardner Automatic Color Difference Meter", Model AC-3.

Deze wasmiddelen vertoonden builder-eigenschappen die zeer nuttig zijn, wanneer de verbindingen volgens de uitvinding werden gebruikt, ofschoon natriumtripolyfosfaat onder de toegepaste proefomstandigheden doorgaans superieure resultaten opleverde. Een volgende reeks wasmiddelen werd bereid, welke de genoemde ingrediënten van Voorbeeld 18 bevatte, doch met dit verschil dat in plaats van de verbinding van Voorbeeld 1 elk der verbindingen van de Voorbeelden 9 tot en met 17 werden gebruikt. Elk van deze wasmiddelen had aanvaardbare builder-eigenschappen.

Toen de Voorbeelden 18 en 19 werden herhaald, waarbij voor Voorbeeld 18 een geherkristalliseerd monster van trinatriumlactoxysuccinaat werd gebruikt, waren de resultaten, uitgedrukt in waskrachteenheden, resp. 31,1 en 31,9.

Voorbeelden 34 - 43

Een volgende groep van tien wasmiddelsamenstellingen werd bereid en getest om de builder-eigenschappen te bepalen van trinatriumlactoxysuccinaat (als gebruikt in Voorbeeld 18) met een aantal verschillende wasactieve verbindingen, waarbij als vergelijkingsmateriaal samenstellingen werden gebruikt die een natriumtripolyfosfaatbuilder bevatten met dezelfde wasactieve verbindingen. De samenstellingen en wasproefresultaten onder dezelfde omstandigheden als voor de Voorbeelden 18 - 33 zijn vermeld in Tabel D.

### TABLE C

## 4. Ingrediënt in de Voorbeelden

	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
Verbinding van Voorbeeld 1	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Verbinding van Voorbeeld 2	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Verbinding van Voorbeeld 3	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Verbinding van Voorbeeld 4	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Verbinding van Voorbeeld 5	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-
Verbinding van Voorbeeld 6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-
Verbinding van Voorbeeld 7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-
Verbinding van Voorbeeld 8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-
Natriumtripolyfosfaat	-	-	50	-	50	-	50	-	50	-	50	-	50	-	-	50
Natriumsilicaat( $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ , 2.4:1)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Natrium lineair secundair alkyl( $\text{C}_{10}-\text{C}_{15}$ ) benzene- sulfonaat	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
Water															Rest tot 100	

7205873

TABLE D

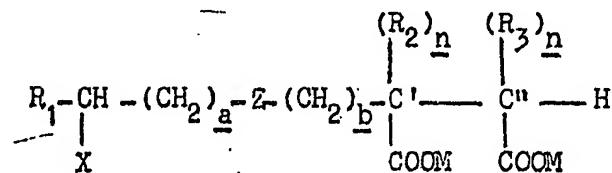
Andere wasmiddelen met de samenstelling van de Voorbeelden 20 - 33, doch met dit verschil dat het natrium lineair-secundair ( $C_{10-15}$ )alkylbenzeensulfonaat vervangen was door een niet-ionogene wasactieve verbinding "Neodol" 45-11, welke een verbinding is van een gemodificeerde  $C_{14-15}$ -alcohol van het OXC-type met 11 mol ethyleenoxide (EO), een amfotere wasactieve verbinding, t.w. natriumhydroxyalkyl ( $C_{14-16}$ )-N-methyltauraat, of een zwitterionogene wasactieve verbinding, t.w. kokosdimethylsulfopropylbetaïne, vertoonden builder-eigenschappen welke vergelijkbaar waren met die welke verkregen werden wanneer de anionogene verbinding werd gebruikt.

Opgemerkt dient te worden, dat de meeste verbindingen volgens de onderhavige uitvinding hydraten vormen in isoleerbare vorm. Wanneer trinatriumlactoxysuccinaat bijvoorbeeld wordt gekristalliseerd uit een mengsel van ethanol en water, vormt genoemd succinaat een trihydraat, dat bij Differential Thermal Analysis een overgangspiek vertoont bij  $135^{\circ}\text{C}$ . Wanneer de verbindingen dus in de beschrijving en conclusies worden genoemd, worden daarmede zowel alle hydraatvormen als de anhydrische vormen van dergelijke verbindingen bedoeld, behalve in de Voorbeelden, waarin de gewichten van de verbindingen zijn uitgedrukt op een anhydrische basis.

Verwezen wordt tenslotte naar onze Nederlandse octrooiaanvraag No. 20 7017130, waarin carboxymethyloxysuccinaatbuilders worden beschreven en geclaimd.

#### Conclusies

1) Werkwijze ter bereiding van een wasmiddel, waarbij een in water oplosbare, organische, anionogene, niet-ionogene, zwitterionogene of amfotere wasactieve verbinding of een mengsel daarvan wordt gemengd met een builder, met het kenmerk dat de builder de volgende algemene formule heeft:

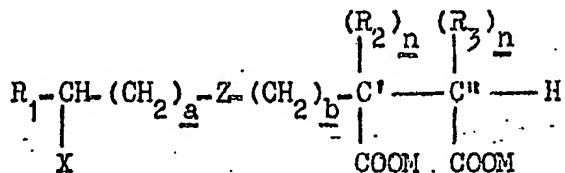


waarin  $R_1$  een waterstofatoom, een alkylgroep met 1-12 koolstofatomen, een hydroxyalkylgroep met 1 - 4 koolstofatomen, een carboxylgroep (-COOM) of een fenylgroep is;  $n$  is nul of 1; wanneer  $n$  1 is, zijn  $R_2$  en  $R_3$  hetzelfde of verschillend en zijn waterstofatomen, methylgroepen of carboxymethyl-

groepen  $(-\text{CH}_2\text{COOM})$ ; wanneer  $\underline{a}$  nul is, is er een dubbele binding aanwezig tussen de koolstofatomen  $\text{C}^1$  en  $\text{C}^2$ ;  $\text{X}$  is een carboxylgroep  $(-\text{COOM})$ , een sulfaatgroep  $(-\text{OSO}_3\text{M})$  of een sulfonatgroep  $(-\text{SO}_3\text{M})$ ;  $\underline{a}$  is nul, 1 of 2;  $\underline{b}$  is nul of 1;  $\text{Z}$  is een tweewaardige koppelende  $\text{O}^-, -\text{S}^-, -\text{NH}^-$  of  $-\text{NR}_4^+$  - waarin  $\text{R}_4$  een alkylgroep of een hydroxylalkylgroep met 1 - 4 koolstofatomen of een carboxymethylgroep  $(-\text{CH}_2\text{COOM})$  is, vooropgesteld dat wanneer  $\text{Z} = \text{O}^-$  is,  $\underline{a}$  nul moet zijn,  $\text{X}$  een carboxylgroep  $(-\text{COOM})$  moet zijn en  $\text{R}_1$  geen waterstofatoom mag zijn wanneer  $\text{R}_2$  en  $\text{R}_3$  waterstofatomen zijn en  $\underline{b}$  nul is; en  $\text{M}$  is een alkalimetaal-, een ammonium- of een gesubstitueerd ammoniumkation, terwijl de gewichtsverhouding van wasactieve stof tot de builder circa 1:20 tot circa 50:1 bedraagt.

- 2) Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk dat de gewichtsverhouding van de wasactieve verbinding tot de builder circa 3:1 tot circa 1:10 bedraagt.
- 3) Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat de builder een zout is van carboxymethoxy-maleïnezuur.
- 4) Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat de builder een zout is van lactoxybarnsteenzuur.
- 5) Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat de builder een zout is van 2-gluconoxybarnsteenzuur.
- 6) Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat de builder een zout is van carboxymethylaminebarnsteenzuur.
- 7) Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat de builder een zout is van sarcosinylbarnsteenzuur.
- 8) Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat de builder een zout is van  $\text{N}(2\text{-carboxyethyl})$ aspartinezuur.
- 9) Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat de builder een zout is van carboxymethylthiobarnsteenzuur.
- 10) Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat de builder een zout is van  $\text{N}(2\text{-sulfoethyl})$ aspartinezuur.
- 11) Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat de builder een zout is van carboxymethoxyethylbarnsteenzuur.
- 12) Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat de builder een zout is van  $\alpha\text{-carboxymethoxy-}\beta\text{-carboxymethylbarnsteenzuur}$ .
- 13) Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat de builder een zout is van  $\text{N}\text{-bis (carboxymethyl) aspartinezuur}$ .

- 14) Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat de builder een zout is van tartronoxybarnsteenzuur.
- 15) Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat de builder een zout is van  $\alpha$ -carboxymethyloxy- $\beta$ -methylbarnsteenzuur.
- 16) Werkwijze volgens een der conclusies 1 - 15, met het kenmerk dat de builder gebruikt wordt in de vorm van het natriumzout.
- 17) Werkwijze ter bereiding van een polycarboxylverbinding, met het kenmerk dat zij de volgende algemene formule heeft:



waarin  $R_1$  een waterstofatoom, een alkylgroep met 1 - 12 koolstofatomen, een hydroxyalkylgroep met 1 - 4 koolstofatomen, een carboxylgroep (-COOM) of een fenylgroep is;  $n$  is nul of 1; wanneer  $n$  1 is, zijn  $R_2$  en  $R_3$  hetzelfde of verschillend en zijn waterstofatomen, methylgroepen of carboxymethylgroepen (-CH<sub>2</sub>COOM); wanneer  $n$  nul is, is er een dubbele binding aanwezig tussen de koolstofatomen C' en C''; X is een carboxylgroep (-COON), een sulfaatgroep (-OSO<sub>3</sub>M) of een sulfonaatgroep (-SO<sub>3</sub>M);  $a$  is nul, 1 of 2;  $b$  is nul of 1; Z is een tweewaardige koppelende groep -O-, -S-, -NH- of -NR<sub>4</sub>- waarin  $R_4$  een alkylgroep of een hydroxyalkylgroep met 1 - 4 koolstofatomen of een carboxymethylgroep (-CH<sub>2</sub>COOM) is, en N is een waterstofatoom of een zout-vormend kation; vooropgesteld dat wanneer Z is -O-,  $a$  nul moet zijn en X een carboxylgroep (-COOM) moet zijn en  $R_1$  geen waterstofatoom kan zijn wanneer  $R_2$  en  $R_3$  waterstofatomen zijn en  $b$  nul is, waarbij:

(1) een gemengd zout wordt gevormd van een actieve waterstofverbinding en een onverzadigd zuur door de actieve waterstofverbinding en het onverzadigde zuur te laten reageren in een waterig milieu in aanwezigheid van een hydroxide of oxide van een aardalkalimetaal of zink of een mengsel daarvan bij een pH-waarde van circa 8,0 tot circa 12,5 als gemeten bij een temperatuur van circa 25°C;

(2) het gemengde zout wordt verhit voor het vormen van een reactiemengsel, dat een zink of aardalkalimetaalzout van de gewenste verbinding bevat;

(3). het reactiemengsel desgewenst zodanig behandeld wordt, dat de zink- of aardalkalimetaalkationen in de verkregen verbindingen vervangen zijn door waterstofatomen, alkalimetaal-, ammonium- of gesubstitueerde ammoniumkationen.

- 18) Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk dat in de verbinding  $R_1$  een waterstofatoom, een alkylgroep met 1 - 12 koolstofatomen, een hydroxyalkylgroep met 1 - 4 koolstofatomen of een carboxylgroep (-COOM) is; X een carboxylgroep (-COOM) is; a en b nul zijn; en Z -O- is.
- 19) Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk dat de verbinding carboxymethyloxymaleïnezuur of een zout daarvan is.
- 20) Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk dat de verbinding lactoxybarnsteenzuur of een zout daarvan is.
- 21) Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk dat de verbinding 2-gluconoxybarnsteenzuur of een zout daarvan is.
- 22) Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk dat de verbinding sarcosinylbarnsteenzuur of een zout daarvan is.
- 23) Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk dat de verbinding N-(2-sulfoethyl)aspartinezuur of een zout daarvan is.
- 24) Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk dat de verbinding  $\alpha$ -carboxymethyloxy- $\beta$ -carboxymethylbarnsteenzuur of een zout daarvan is.
- 25) Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk dat de verbinding tartronoxybarnsteenzuur of een zout daarvan is.
- 26) Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk dat de verbinding  $\alpha$ -carboxymethyloxy- $\beta$ -methylbarnsteenzuur of een zout daarvan is.
- 27) Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk dat de verbinding (1-carboxy)undecyloxybarnsteenzuur of een zout daarvan is.
- 28) Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk dat de verbinding N-(3-carboxypropyl)aspartinezuur of een zout daarvan is.
- 29) Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk dat de verbinding N-(2-hydroxyethyl)-N-carboxymethylaspartinezuur of een zout daarvan is.
- 30) Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk dat de verbinding mandeloxybarnsteenzuur of een zout daarvan is.
- 31) Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk dat de verbinding N-(2-sulfatosthyl)aspartinezuur of een zout daarvan is.
- 32) Werkwijze volgens een der conclusies 17 - 31, met het kenmerk dat de verbinding zich in de vorm van het zuur bevindt.

33) Werkwijze volgens een der conclusies 17 - 31, met het kenmerk dat de verbinding zich bevindt in de vorm van het alkalinmetaal-, ammonium- of gesubstitueerd ammoniumzout.

34) Werkwijze volgens conclusie 33, met het kenmerk dat de verbinding zich bevindt in de vorm van het natriumzout.

35) Werkwijze volgens een der conclusies 17 - 31, met het kenmerk dat de verbinding zich bevindt in de vorm van een aardalkalinmetaal- of zinkzout.

36) Werkwijze volgens een der conclusies 17 - 31, met het kenmerk dat de verbinding zich bevindt in de vorm van het gemengde natrium/calciumzout.

37) Werkwijze volgens een der conclusies 17 - 36, met het kenmerk dat de gemengde zouten worden verhit op temperaturen van circa 102° tot circa 200°C.

38) Werkwijze volgens conclusie 37, met het kenmerk dat de reactie wordt uitgevoerd in aanwezigheid van calciumhydroxide.

39) Werkwijze volgens conclusie 37, met het kenmerk dat de reactie wordt uitgevoerd in aanwezigheid van calciumoxide.

7205873

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**